

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-305294

(43)Date of publication of application : 21.11.1995

(51)Int.Cl.

D21H 13/28

A01D 44/00

D21H 17/02

(21)Application number : 05-123038

(71)Applicant : CARTIERA FAVINI SPA

(22)Date of filing : 15.04.1993

(72)Inventor : NICOLUCCI CLEMENTE
MONEGATO ACHILLE

(30)Priority

Priority number : 92VA 11 Priority date : 16.04.1992 Priority country : IT

(54) PAPER PRODUCTION FROM SEAWEED AND PAPER OBTAINED THEREFROM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a paper easily recognizing its origin in an excellent utilization of seaweed by performing a refinement and fermentation-preventing process of algal material, then grinding it to a specific diameter, mixing with cellulose fiber for paper making and paper making.

CONSTITUTION: This method for producing a paper from seaweed is provided by washing algal material (e.g. *Ulva rigida*, etc., presenting in the Mediterranean sea in a large amount) to remove contaminants, draining, then preventing putrefaction by adding an antifermentative (e.g. 1% H₂O₂ solution), grinding to $\leq 500 \mu\text{m}$ particle diameter with a ball mill, etc., refining with a paper refiner, mixing with cellulose fiber for paper making (mixing the algae material by (1:1)-(1:100) weight ratio based on the mixture with the cellulose) and paper making to obtain an excellent paper from the seaweed without accompanying ecological problems, having small gray green colored spots originated from the seaweed and algae smelling, and easily recognizing its origin.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-305294

(43) 公開日 平成7年(1995)11月21日

| (51) Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|----------------------------|--|--------|--------------|--------|
| D 2 1 H 13/28 | | | | |
| A 0 1 D 44/00 | | | | |
| D 2 1 H 17/02 | | | | |
| | | | D 2 1 H 5/14 | Z |
| 審査請求 未請求 請求項の数9 書面 (全 4 頁) | | | | |
| (21) 出願番号 | 特願平5-123038 | | | |
| (22) 出願日 | 平成5年(1993)4月15日 | | | |
| (31) 優先権主張番号 | VA92A0011 | | | |
| (32) 優先日 | 1992年4月16日 | | | |
| (33) 優先権主張国 | イタリア (I T) | | | |
| (71) 出願人 | 593098749 カルティエラ ファヴィーニ エス、ピ ー、エー、 イタリア共和国 ヴィチエンツァ、ロッサ ノ ヴェネト、ヴィア カルティエラ21 | | | |
| (72) 発明者 | クレメンテ・ニコルッチ イタリア共和国 35010 バドヴァ、カル ミニャーノ ディ プレンタ、ヴィア ガ リバルディ3 | | | |
| (72) 発明者 | アキッレ・モネガト イタリア共和国 31037 トレヴィーゾ、 ロリア、ヴィア フラテッリ ビナレッロ 1/12 | | | |
| (74) 代理人 | 弁理士 川上 宣男 | | | |

(54) 【発明の名称】 海藻からの製紙方法およびそれにより得られた紙

(57) 【要約】 (修正有)

【構成】 製紙上望ましくない粗雑物を除去した藻材料を水切りし、発酵防止剤で処理して腐敗を防止した後コロイドミル、ボールミルまたはその他の適切なタイプの粉碎機で500 μ m以下の大きさに粉碎する。500 μ m以上の粒子はシフティングにより分離しそして粉碎機にリサイクルする。このようにして製造された海藻臭を保存する典型的緑色の材料を、通常製紙に使用されるセルロース繊維混合物とホモジナイズするためにセルロース繊維リファイナーに入れる。

【効果】 汚染物質たる副生産物の形成をもたらすことなく、従ってそれらの廃棄によりさらに生態学的問題が発生するという欠点を生じない利点がある。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 a) 海から収集された場合により水洗した藻材料を水切りしそして腐敗防止のために発酵防止剤で処理する；

b) 前記の水切りした藻材料を500 μ m以下の径となるまで粉碎しそして紙リファイナーでリファイニングする；次いで

c) それを製紙に用いられるセルロース繊維の混合物とホモジナイズした後、その混合物を抄紙機に送ることを特徴とする海藻からの紙を製造する方法。

【請求項2】 前記藻材料の水懸濁液が、リファイニングを受ける前に、70℃で5～60分間、0.1%～2%苛性ソーダ水溶液で処理される、請求項1記載の方法。

【請求項3】 前記の製紙用混合物とホモジナイズされる藻材料の量が乾燥物として計算して、該混合物に対し1:1～1:100重量部比である請求項1記載の方法。

【請求項4】 海藻粒子の存在による灰緑色小点を有する紙。

【請求項5】 前記海藻粒子の径が500 μ m以下である請求項4記載の紙。

【請求項6】 1～50重量%の量の海藻を含有する請求項4記載の紙。

【請求項7】 海藻の量が8～12%である請求項6記載の紙。

【請求項8】 前記海藻に関し、使用される全藻材料に対し80重量%以上の量がウルバ・リギダ (*Ulva rigida*)、アオサ (*Ulva lactuca*)、ボウアオノリ (*Enteromorpha intestinalis*) およびオゴノリ (*Gracilaria confervoides*) である請求項6記載の紙。

【請求項9】 前記海藻に関し、使用される全藻材料に対し70重量%以上の量がウルバ・リギダおよびアオサである請求項8記載の紙。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、海藻をそのまま、または予め乾燥して用いた、その出所の確認を容易にする快適で特別な小点パターンにより特徴付けられる紙の製造方法に関する。

【0002】 以下の記述は特に紙についてなされているが、記述されている方法は厚紙 (cardboard) に対しても等しく有用であるので厚紙の製造も本発明の一部として包含されている。本発明による方法は、ベニスのラグーンおよび地中海から収集された藻類の使用に基づくものである。

【0003】

【背景技術】 周知のとおり、囲まれたあるいは半ば囲ま

れた海、そして特に地中海およびアドリア海における生活に影響する最大の生態学的問題の一つは、大量の藻類が存在することである。家庭、農業および産業廃棄物による水の富栄養化をもたらすこれら生物の過剰化は、魚の生態および海岸観光のいずれにとっても問題となる。

【0004】 特殊ボートによる海藻収集は、特にビーチや、ベニスのラグーンなどの囲まれた場所の近傍で形成される大量の藻類を除去するとかまたは少なくとも減少させるのに用いられる一方法である。しかしながら、その収集された藻類にはさらに処理問題が生じる。それは、それら藻類には、大量の水が含まれているため直接焼却処理を適用することができず、さりとて野外乾燥すると発酵や異臭気体の形成が生じるという問題が存在するのである。

【0005】 それ故、藻類をバイオガスや肥料に転化するために、あるいはそれを乾燥し、焼却して農業または医薬に用いられる沃化物および他の無機塩を取得するために生物学的処理を行うという方法が提案されている。しかしながら、これらの方法はかなりの装置およびエネルギー消費を必要とする。

【0006】 今世紀の科学技術文献の中には、製紙用繊維質材料源としての藻類の使用に関する幾多の研究または特許が存在する。しかしながら、生の海藻は繊維質材料含量が低い上多くの塩類を含み、藻類の繊維質部を回収するのに高価な方法が必要となるため、これまで、藻類起源の繊維質材料に基づく紙または類似品を開発するまでには到っていない。

【0007】 ミカズキモ (*Closterium*) 属およびプレウロテニウム (*Pleurotaenium*) 属に属する特定のタイプの藻類を直接使用することによるパルプの製造方法もEP-A-486486に知られているが、塩気のない水 (sweet water) からのこれら特定タイプの微藻類はセルロースおよび多くのヘミセルロースを含むが、リグニンを含まず、海水中に存在する巨藻類とは極めて相違している。

【0008】 本発明の課題は、生態学上の問題を伴うことのない、すぐれた紙を藻類を用いて製造する方法を開発することにある。

【0009】

【発明の開示】 本発明者は、完全体の藻類を、そのまま、あるいは乾燥して、その繊維質要素を分離する要なく用いることを見出した。本発明の基本的特徴はこの知見に基づくものである。

【0010】 驚くべきことに、基本的にフルボ酸類と多糖類とで構成される藻材料の非繊維質部は、少量で用いてさえも、セルロース繊維紙に対し、改善された特徴を与える。特に藻材料の使用は紙に対し、より良い機械的特徴 [破壊 (bursting) に対する抵抗性、硬さ (stiffness)、および破断長 (rupture length)] および化学的特徴 (脂肪および溶

剤に対する抵抗性)を付与する。

【0011】藻材料をまるごと使用することには汚染物質たる副生産物の形成をもたらすことなく、従ってそれらの廃棄によりさらに生態学的問題が発生するという欠点を生じないというさらなる利点がある。

【0012】それ故、本発明による藻材料の製紙への使用は、海藻処理問題のための特に有利なシステムとなる。本発明方法の基本的特徴の一つは、藻材料を500 μ m以下の径の粒子にすることにある。

【0013】藻材料は必ずしも漂白処理に付する必要はなく、したがって紙中の藻の小粒子の分散体は紙に典型的な外観を与える。そのため、その紙はその出所をただちに認識可能とする灰色をおびた緑色(灰緑色)の小点を有する。実際、藻の存在および構造は普通の拡大鏡を用いてすらも容易に見られる。藻材料を用いて得られる紙のこの特徴は、紙の出所の内部目印となり、したがってその偽造を防止するので、特に有利である。この小点はさらに紙に魅力的な外観を与え、またその典型的香りは海の香りである、すなわち“海の香りのする”紙が得られる。

【0014】本発明の基本的特徴の一つによれば、海から収集されそして場合により水(または海水でもよい)で洗浄して製紙上望ましくない粗雑物を除去した藻材料を水切りし(draind)、発酵防止剤で処理して腐敗を防止した後コロイドミル、ボールミルまたはその他の適切なタイプの粉砕機で500 μ m以下の大きさに粉砕する。500 μ m以上の粒子は(好ましくは振動スクリーンによる)シフティング(shifting)により分離しそして粉砕機にリサイクルする。このようにして製造された海藻臭を保存する典型的緑色の材料を、通常製紙に使用されるセルロース繊維混合物とホモジナイズ(均質混合)するためにセルロース繊維リファイナー(refiner)に入れる。

【0015】典型的には、使用される発酵防止剤は1%過酸化水素の水溶液であるが、塩素の水溶液、カルシウムまたはナトリウムの次亜塩素酸塩水溶液等他のいずれの発酵防止剤を用いてもよい。藻材料の使用量は、使用セルロース繊維に対し乾燥物として計算して1:1の重量比まで、すなわち得られる紙に対し50重量%まで、*

*極めて広範囲にわたり変えることができる。

【0016】好ましい組成物においては、藻材料の量は、得られる紙中の藻(乾燥物として計算)が8~12%となるように調節される。本発明によれば、混合物に低率の藻材料を入れるだけで(最終の紙中にわずか1%の藻が存在するだけでも)、最終的な紙の品質を向上させるだけでなく、いずれの場合にも得られる典型的な小点の故にその出所確認が可能となることがわかった。

【0017】

10 【実施例】本発明による方法上の特徴および得られる製品をさらに詳細に説明するために、以下に実施例を掲げる。これら実施例に用いた藻材料はベニスのラグーンおよび地中海から収集した藻より成るが、当業者に明らかのように、いずれの藻材料を用いてもよい。

【0018】ベニスのラグーンおよび地中海に過剰に存在する藻種は、主としてウルバ・リギダ(Ulva rigida)およびアオサ(Ulva lactuca)(70%を超える量で存在);ボウアオノリ(Enteromorpha intestinalis)およびオゴノリ(Gracilaria confervoides)であり、それに加えてさらに他の藻種も存在するものの量は10%以下である。

【0019】実施例1

主としてウルバ・リギダ(70重量%以上)より成る、ベニスのラグーンから収集した1,000kgの藻材料を直接海水で洗浄して藻に付着しそして集塊中に捕捉された物質を除去し、放置して水切りした後、1容量%過酸化水素水溶液10リットルをスプレーする。

30 【0020】次に、その藻材料を粒子の大きさを500 μ m以下に減じるコロイドミルで粉砕し、振動スクリーンを通して濾過してそれより大きい粒子を除去し(該粒子はコロイドミルに戻される)、そして最後の処理および微細化(reduction)のために紙リファイナー(Walley叩解機(ピーター))に送った後、抄紙機に送られるべきセルロース繊維混合物と混合する。

【0021】105℃における乾燥残渣が10.1重量%である使用藻材料の化学組成は次のとおりであった(%はすべて乾燥残渣に対するものである):

【0022】

| | | |
|--------|------|-------|
| カルシウム | 24.5 | g/kg |
| コバルト | 1 | mg/kg |
| 鉄 | 997 | mg/kg |
| マグネシウム | 24.7 | g/kg |
| マンガン | 48 | mg/kg |
| カリウム | 7.4 | g/kg |
| 銅 | 12 | mg/kg |
| 亜鉛 | 92 | mg/kg |
| クロライド | 3360 | mg/kg |
| ブロマイド | 400 | mg/kg |
| 総炭素 | 34.1 | % |

5

| | |
|------------------|------------|
| 有機炭素 | 31.48 % |
| 原料繊維 (Raw fibre) | 13.8 % |
| 総窒素 | 2.59 % |
| タンパク質性窒素 | 2.57 % |
| 総燐 | 1200 mg/kg |
| 水素 | 5.02 % |
| アイオダイド | <20 mg/kg |
| 硫黄 | 39.5 mg/kg |
| フルボ酸 | 12.1 % |

【0023】漂白木材パルプ、140kgの微粉砕炭酸カルシウムおよび前述の如く処理された1,000kgの藻材料より成る760kgの混合物を700kg/時抄紙機に給送する。

【0024】紙を水性インキによる筆記に適したものとするために、ジケテン型合成糊をその混合物に添加後、紙の保持力を高めるべく陽イオンスターチを添加する。機械の出口ベルト速度は、65m/分に調節した。抄紙機は、坪量、水分および厚さについてAccuray 1180 Micro Plusシステムにより自動制御された。

【0025】得られた紙は灰緑色で、特徴的小点を有し、また筆記、 photocopy および印刷は完全に可能であった。表1は藻材料を用いて得られた紙(サンプルB)の諸特徴を、同じ添加剤(糊およびスターチ)は用いたが藻材料は用いずに、同じ操作条件下に得られた紙(サンプルA)の諸特徴との対比で示している。

表

10* 【0026】実施例2

実施例1で用いたのと同じ藻材料を海水で洗浄した後、ターボ乾燥機で薄フィルムに乾燥した。100kgの乾燥藻材料(残留含水率は約5%)をボールミルで粉砕しそして得られた水性懸濁液を振動スクリーンを通して濾過して500μm以上の大きさの粒子を除き、1重量%の20%苛性ソーダ水溶液を添加し、70℃に20分間スチーム加熱し、冷却後、2容量%の過酸化水素水1リットルを添加した。

20 【0027】このようにして得られた懸濁液を次に叩解機中で冷却し、そして最後に、実施例1に記載のものと同一漂白セルロースおよび炭酸カルシウムの混合物と混合した。実施例1と同じ装置、操作条件、セルロースおよび同じ添加剤を用いることにより、表1(サンプルC)に示された諸特徴が得られる。

【0028】

【表1】

1

| | A | B | C |
|---------------------------------|------|------|-------|
| メートル坪量 g/m ² | 84 | 83 | 84 |
| 厚さ ミクロン | 98 | 110 | 105 |
| Cobbテスト・サイジング ワイヤs. g/m | 26 | 30 | 24 |
| フェルトs. | 27 | 32 | 26 |
| インキフロテーション | | | |
| (Ink Flotation)(Pelikan 4001) 分 | 10 | 5 | >20 |
| 平滑度 Gurley (100ml)秒 | 200 | 150 | 200 |
| 有孔度 Gurley (100ml)秒 | 15 | 25 | 60 |
| 破壊強さ kg/cm | 2.0 | 2.5 | 3.5 |
| 破断長 グレイン (grain)d.m | 6500 | 8000 | 10000 |
| クロス (cross)d.m | 3500 | 3700 | 4500 |
| ワックス含量 Dennisonテスト・N | 16 | 16 | 20 |
| 筆記テスト | 良好 | 良好 | 良好 |